

# Einsichten in SEI-Formierung und Design von SEI-Morphologie mittels Multiskalen-Modellierung

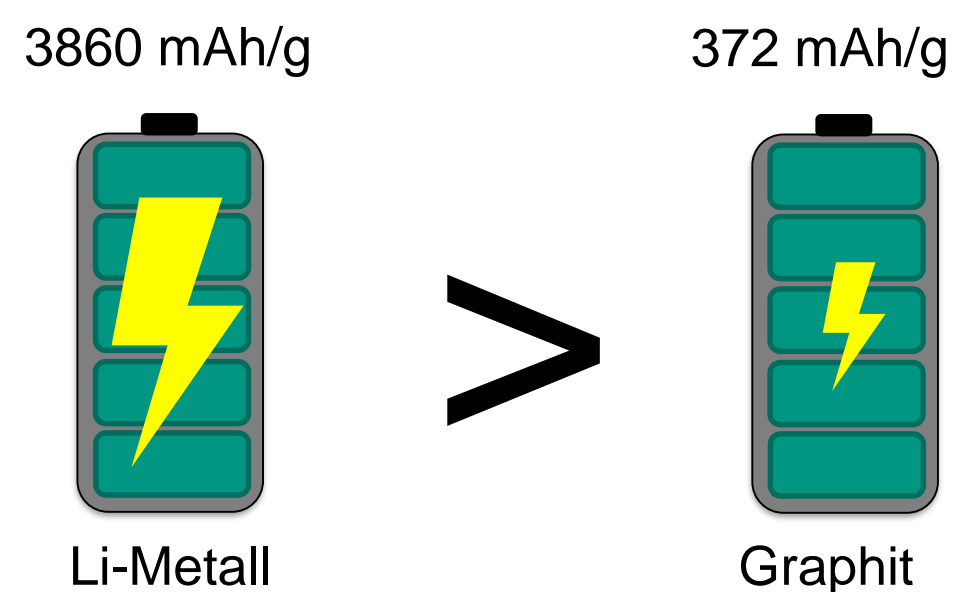
J. Wagner-Henke, U. Krewer

Institut für Angewandte Materialien – Elektrochemische Technologien, Karlsruher Institut für Technologie, Adenauerring 20b, 76131 Karlsruhe

## Motivation

- Mobile Anwendungen erfordern Energiespeicher mit **möglichst hoher Energiedichte**
- Lithiummetallanoden ermöglichen **bis zu zehnmal höhere theoretische spezifische Kapazitäten** als herkömmliche Graphitanoden
- Verbleibende Herausforderung: Kontrolle der hohen Reaktivität von Lithium-Metall durch die **Stabilisierung der Elektrolyt-Elektroden Grenzschicht (SEI)**

## Theoretische spezifische Kapazität↑

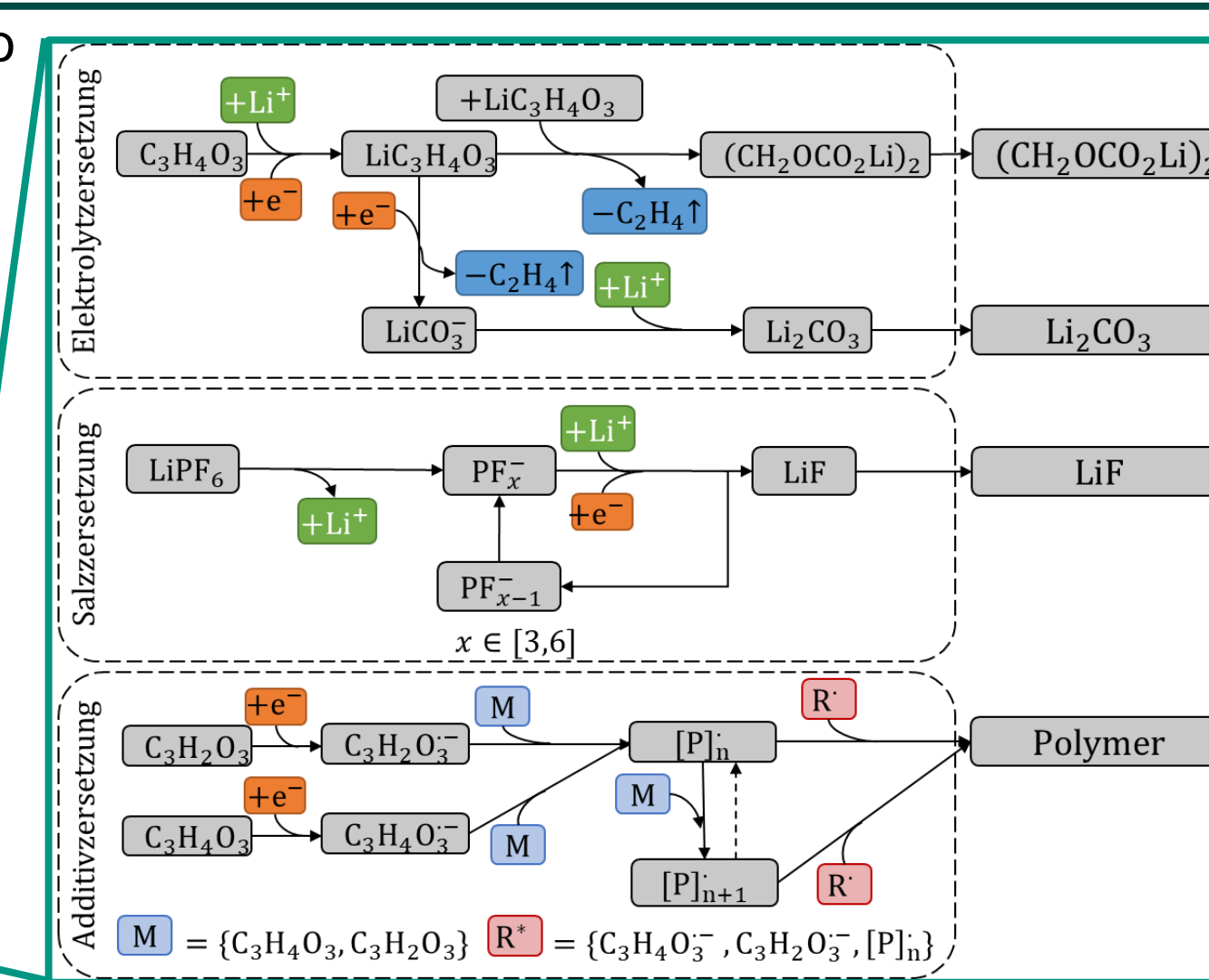
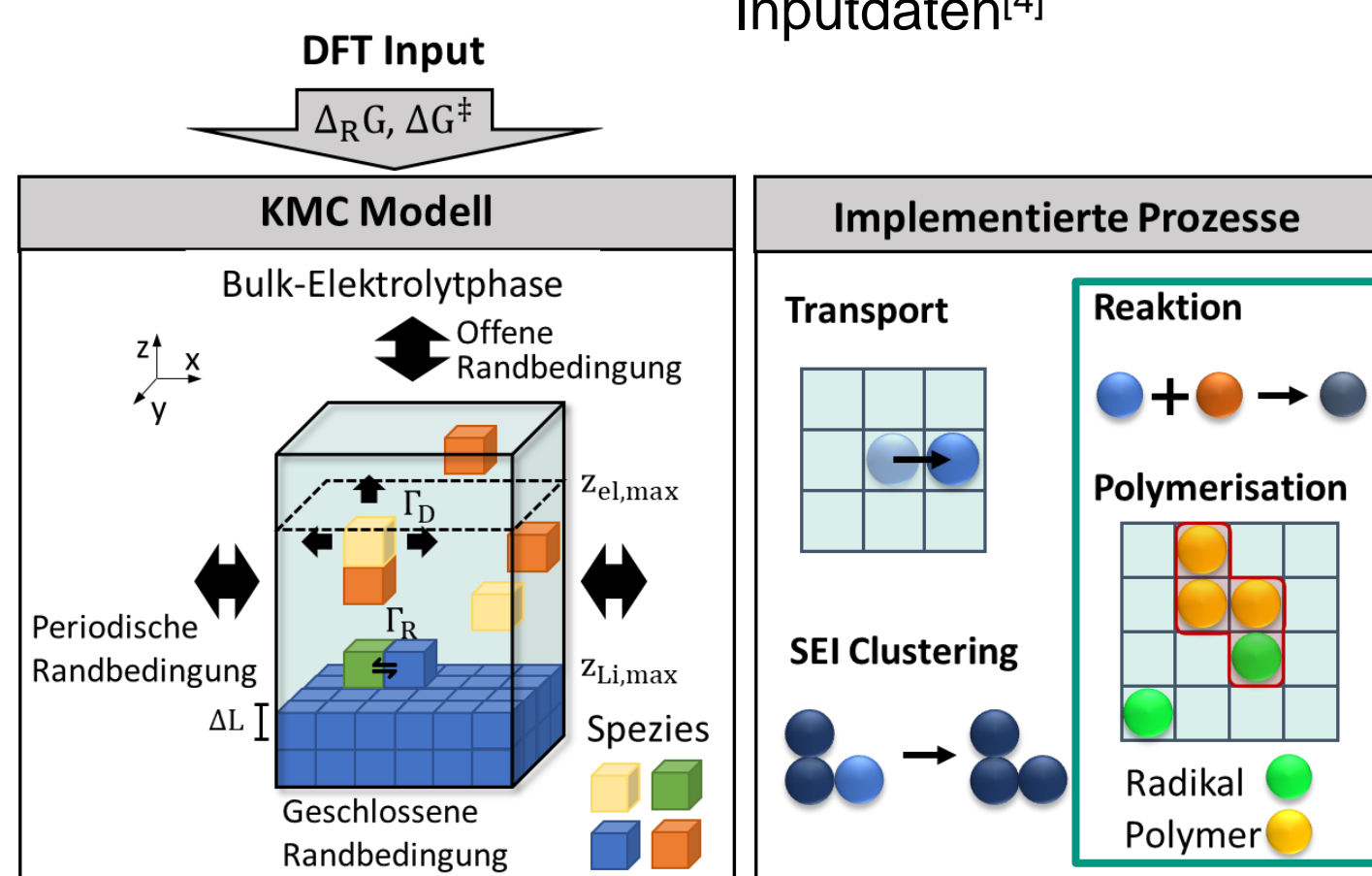


## Ziele der Studie:

- Mechanistisches Verständnis** der initialen SEI-Bildung an Lithiummetall auf molekularer Ebene
- Untersuchung des **Einflusses der Salzkonzentration und von Additiven** auf die SEI-Bildung
- Signifikante **Erhöhung der Zeitskalen** auf denen die SEI-Bildung in molekularer Auflösung simuliert werden kann

## Methodik

3-dimensionales kinetisches Monte-Carlo (kMC)<sup>[1-3]</sup> Modell mit DFT-basierten Inputdaten<sup>[4]</sup>



**kMC Raten**

$$\Gamma_{R,ox} = k_0 \cdot \sigma_{el} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\beta n F}{RT}\right)$$

$$\Gamma_{R,red} = k_0 \cdot \sigma_{el} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(1-\beta)n F}{RT}\right)$$

$$\Gamma_{R,chem} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$$\Gamma_D = \frac{D_i}{(\Delta L)^2} \cdot \exp\left(\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

$$\Gamma_C = \frac{D_i}{(\Delta L)^2}$$

**DFT-Input**

$$E_{A,hin} = \Delta G^\ddagger$$

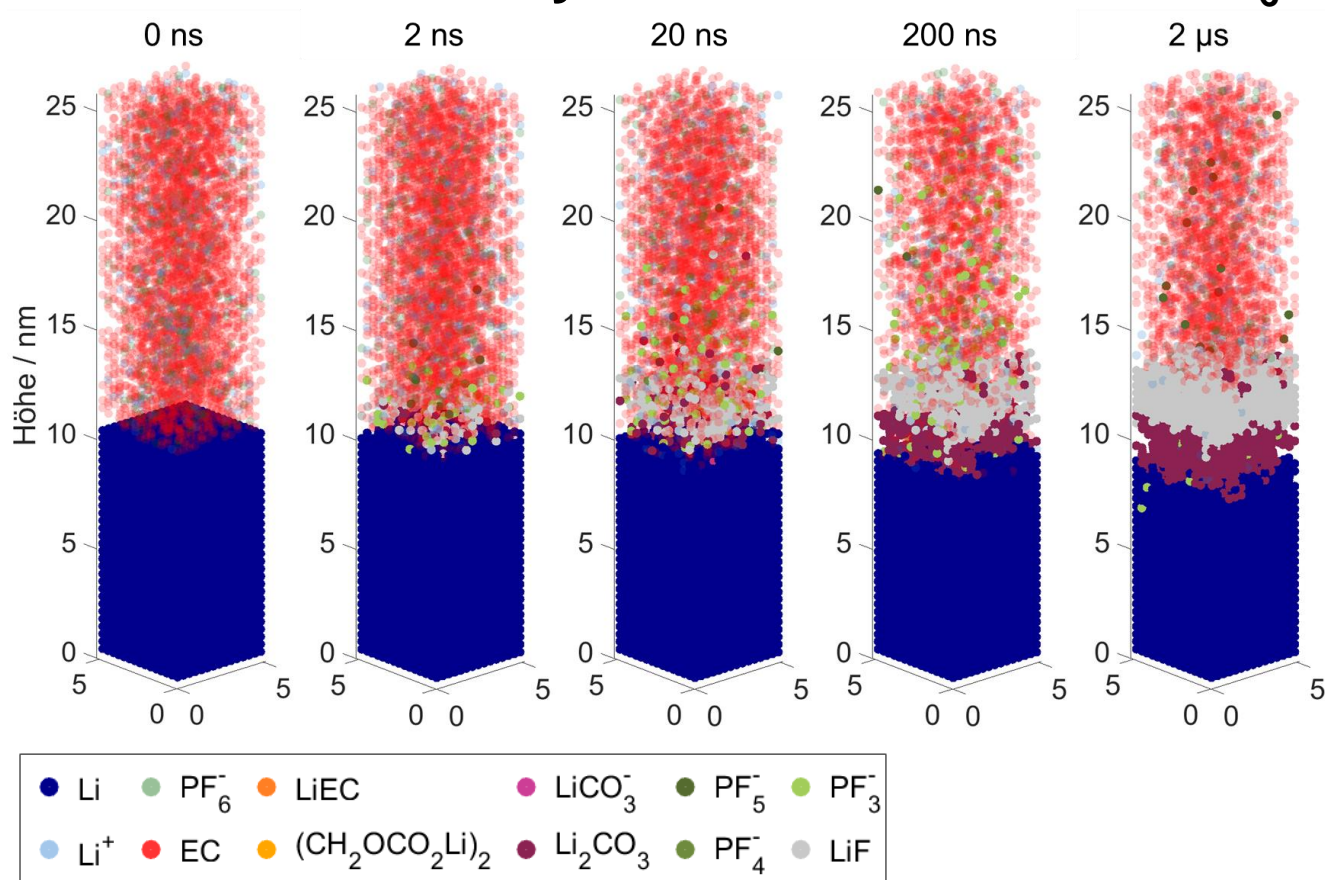
$$E_{A,rück} = \Delta G^\ddagger + \Delta_R G$$

**Elektronentransportfaktor  $\sigma_{el}$ :**

$$\sigma_{el}(z) = \exp(-\beta \cdot z)$$

## Ergebnisse

### Zeitabhängige SEI-Bildung in Ethylencarbonat + 1.2M LiPF<sub>6</sub><sup>[1]</sup>



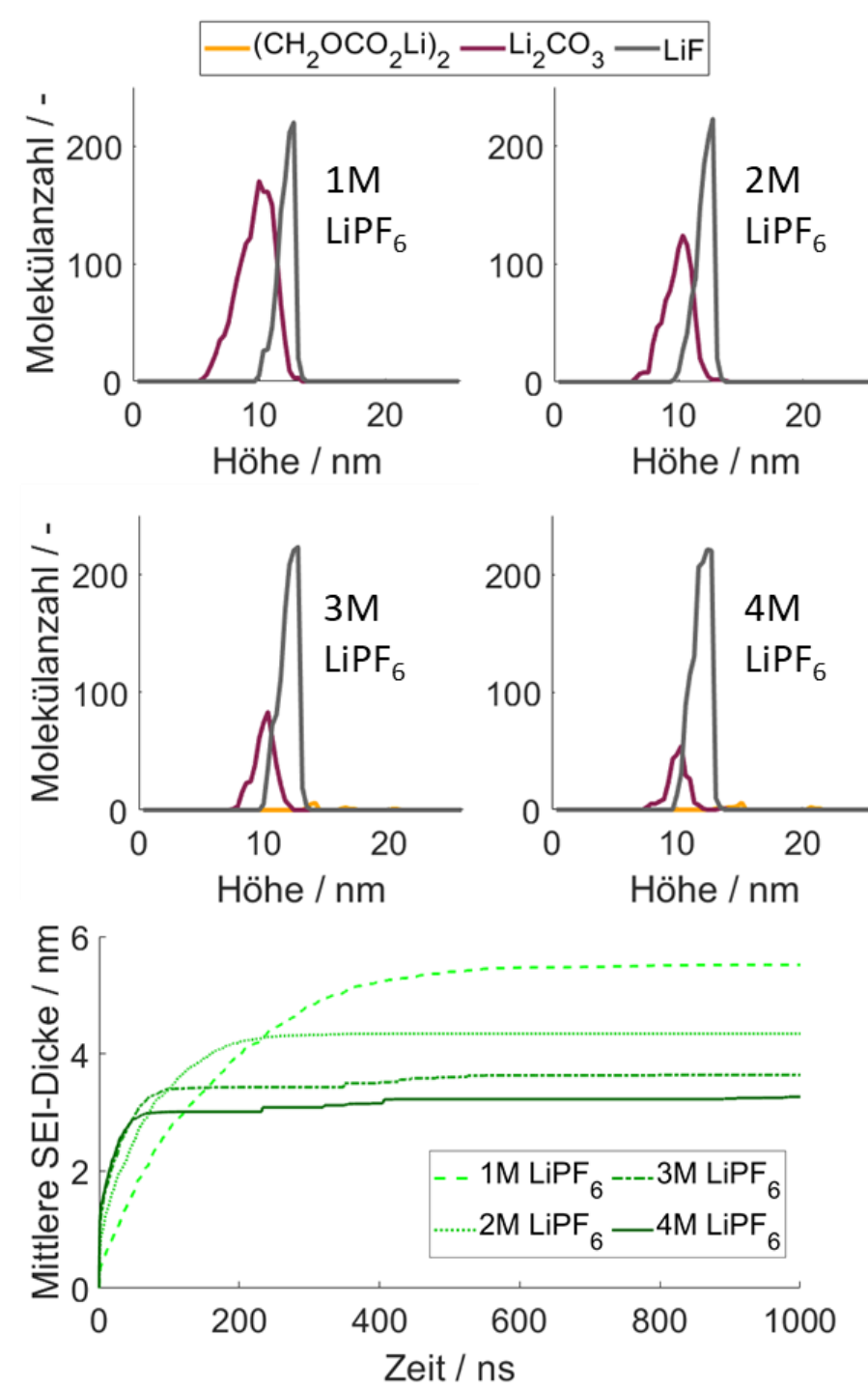
### Allgemeine Wachstumsgeschwindigkeit:

- Erste SEI-Bildung innerhalb von wenigen Nanosekunden
- Kontinuierliche Verlangsamung des SEI-Wachstums durch Passivierung

### Chemische Zusammensetzung:

- Geschichtete anorganische SEI aus **Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** unter LiF
- Keine Ausbildung organischer Spezies innerhalb der ersten μs

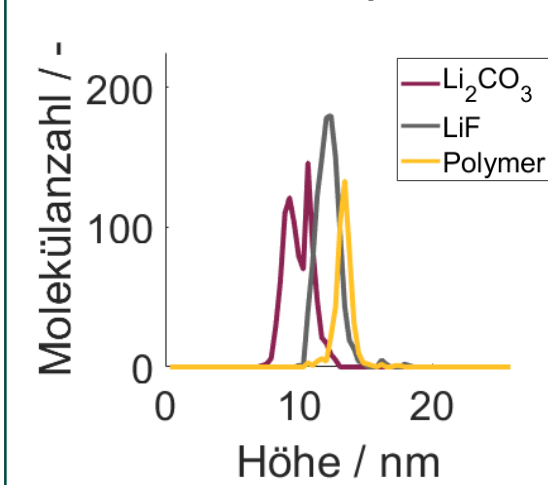
### SEI-Design durch Variation der Salzkonzentration<sup>[1]</sup>



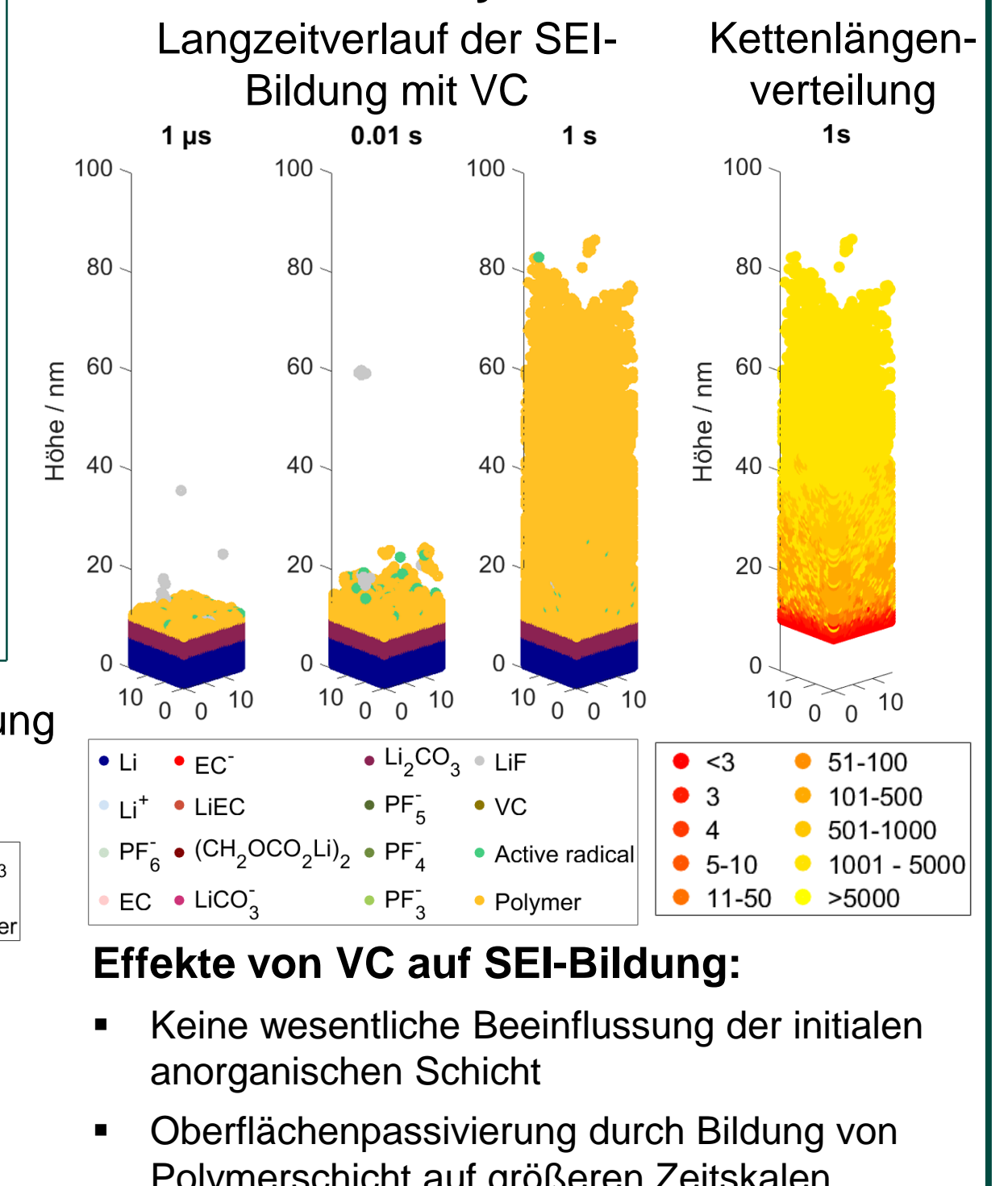
### Effekte erhöhter Salzkonzentration:

- Deutliche Abnahme des gebildeten **Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**
- Leichte Erhöhung an gebildetem LiF
- Verringerung der finalen SEI-Dicke
- Beschleunigte Passivierung der Oberfläche

### SEI-Zusammensetzung nach 2 μs



### Stabilisierung der Grenzfläche durch das Additiv Vinylencarbonat



## Schlussfolgerung

- Verwendung von „ab-initio“ informierten kinetischen Monte-Carlo-Modellen erlaubt **mechanistisches Verständnis** der SEI-Bildung, SEI-Zusammensetzung und SEI-Morphologie **über viele Zeit- und Längenskalen hinweg**
- Zusammenhänge zwischen **Elektrolytzusammensetzung und SEI-Bildung** werden aufgedeckt und können für **SEI-Design** verwendet werden
- Effekt Salzkonzentration:** Beschleunigte Passivierung der Lithium-Metall Oberfläche und reduzierte Menge an gebildetem Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- Effekt VC:** Oberflächenpassivierung durch Polymerbildung auf Zeitskalen ab dem ms-Bereich und Verhinderung fortschreitender Elektrolytzersetzung

## Literatur

- J. Wagner-Henke et al., *Nat. Commun.* 14, 6823 (2023)
- F. Röder et al., *Batteries & Supercaps* 2, 248-265 (2019)
- M. Gerasimov et al., *J. Phys. Chem. C* 127, 4872-4886 (2023)
- D. Kuai, P.B. Balbuena, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14, 2817-2824 (2022)

## Kontakt



## Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die Förderung des Projektes durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0225F. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

GEFÖRDERT VOM

